



TITLE:

溶液および界面の振動分光学

AUTHOR(S):

長谷川, 健

CITATION:

長谷川, 健. 溶液および界面の振動分光学. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2017, 2016: 9-9

ISSUE DATE:

2017-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/227942>

RIGHT:

溶液および界面の振動分光学

Vibrational Spectroscopic Study of Solution and Surface Chemistry

京都大学 化学研究所 分子環境解析化学領域 長谷川 健

研究成果概要

有機薄膜太陽電池等のデバイスに用いられる有機半導体材料は、高分子および低分子材料に大別される。前者は有機溶媒等への溶解性が高く、溶液プロセスで安価で高面積に製膜できるものの、低結晶性であるためデバイス物性が低い。一方、後者は結晶性が高いことから高いデバイス物性を示すが、各種溶媒に難溶なため、真空蒸着等のコストが高い製膜法を用いざるを得ず、それぞれ一長一短である。近年、低分子材料に溶解性をもたせる官能基を導入し、両方の利点をあわせ持つ‘溶解性低分子’の開発が進められている。

本研究では、溶解性低分子材料である亜鉛テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)の溶液プロセスによる薄膜構造制御を目指し、①溶媒、②製膜法のパラメータにより‘製膜時間’に依存する構造変化を調べた。ZnTPPをはじめ、有機半導体材料は共役環を有するものが多く、薄膜中の分子配向により電荷移動度が異方性を示すことが多いため、デバイスの種類に応じた分子配向の制御も重要である。そこで、分子配向解析に実績のある赤外多角入射分解分光(pMAIRS)法¹⁾で解析を行った。この手法は、薄膜に平行(IP: in-plane)および垂直(OP: out-of-plane)方向の遷移モーメントを選択的に検出し、分子配向を定量的に議論できる。

製膜時間を制御した4種のZnTPP薄膜のIPおよびOPスペクトルには、いずれも二色比が見られた。共役環の配向解析が可能な850-700 cm⁻¹のCH面外変角振動(γ CH)領域には、量子化学計算による帰属の結果、ポルフィリン由来とフェニル基由来の γ CHバンドがあらわれていた。それぞれの配向角を見積もった結果、ポルフィリン環は製膜時間に依存せずface-on配向していた。一方、フェニル環は製膜時間が短い時にはランダム配向し、製膜時間の増加に伴いedge-on配向へ変化することがわかった。 γ CH振動のバンド位置は結晶構造を反映することが知られており、製膜時間が最も短いクロロホルム溶液でスピコート法により作製した薄膜は、798 cm⁻¹にピークが現れ、製膜時間の増加に伴い、このピークが減少し、802 cm⁻¹のピーク強度が増加した。これは、薄膜中には2種の結晶構造があり、存在比の変化を示唆する。微小角入射X線回折(GIXD)測定の結果、製膜時間が短い時にはZnTPPの単斜晶(CCDC Refcode: ZZZTAY03)が生成され、製膜時間の増加により、それとは異なる単斜晶(ZNTPOR03)へと変化することがわかった。分子配向の変化も、これら二つの結晶相の違いで説明できる。このようにして製膜時間を制御することで、ZnTPP薄膜中での構造をコントロールすることができた。

参考文献 1) T. Hasegawa, *Anal. Chem.* 79, 4385-4389 (2007).

発表論文(謝辞なし)

1. M. Hada, N. Shioya, T. Shimoaka, K. Eda, M. Hada, and T. Hasegawa, *Chem. Eur. J.* **22**, 16539-16546 (2016).